

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/052996 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09B 67/12,  
67/22

65929 Frankfurt am Main (DE). MEHLER, Heidrun  
[DE/DE]; Hillersbachstrasse 21, 63697 Hirzenhein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013362

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. November 2003 (27.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 57 498.7 10. Dezember 2002 (10.12.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRYCHCY, Klaus  
[DE/DE]; Graebestrasse 7, 60488 Frankfurt am Main  
(DE). WEBER, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 13,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PHTHALOCYANINE PIGMENT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALOCYANINPIGMENTZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a phthalocyanine pigment preparation, characterised in that a crude phthalocyanine pigment is finely distributed in a method from the group of dry milling, wet milling, salt kneading, acid pasting and acid swelling to give a pre-pigment and then the pre-pigment is subjected to a finishing treatment in a mixture of water and an organic solvent at alkaline pH, increased temperature and in the presence of at least one pigment dispersant from the group of phthalocyanine sulphonc acids, phthalocyanine carboxylic acids, phthalocyanine sulphonate salts, phthalocyanine carboxylate salts and phthalocyanine sulphonamides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phthalocyanin-Rohpigment durch ein Verfahren aus der Gruppe Trockenmahlung, Nassmahlung, Salzkneterung, Acid Pasting und Acid Swelling unter Bildung eines Präpigments feinverteilt wird und dann das Präpigment einer Finishbehandlung, in einer Mischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel bei alkalischem pH, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart mindestens eines Pigmentdispersators aus der Gruppe der Phthalocyaninsulfonsäuren, Phthalocyanincarbonsäuren, Phthalocyaninsulfonsäuresalze, Phthalocyanincarbonsäuresalze und Phthalocyaninsulfonamide unterzogen wird.

WO 2004/052996 A1



## Beschreibung

## Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninpigmentzubereitungen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung auf Basis eines Phthalocyaninpigments und ihre Verwendung zum Färben von hochmolekularen Materialien.

Beim Einsatz von Pigmenten zum Herstellen von Druckfarbensystemen werden  
10 hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie leichte Dispergierbarkeit, anwendungsgerechte Fließfähigkeit der Druckfarben, hohe Transparenz, Glanz, Farbstärke und Reinheit des Farbtons. Außerdem ist eine möglichst universelle Einsetzbarkeit zum Färben von anderen hochmolekularen Systemen, wie beispielsweise von Lacken oder Kunststoffen  
15 wünschenswert. Hier kommen weitere teilweise auch an Druckfarben gestellte Anforderungen hinzu, wie beispielsweise hohe Echtheiten wie Ausblutechtheit, Überlackierbarkeit, Lösemittellechtheit, Licht- und Wetterechtheiten. Sowohl bei Druckfarben als auch bei Lacken wird die Einsetzbarkeit sowohl in wasser- als auch in lösemittelbasierenden Systemen gewünscht. Bei Lackierungen sind neben  
20 hochtransparenten Pigmenten, besonders für Metalliceinfärbungen, auch deckende Pigmente gefordert. Im Falle von Lacken ist die Möglichkeit gewünscht, hochpigmentierte Lackkonzentrate (Millbase) mit dennoch niedriger Viskosität herstellen zu können, ebenso geht der Trend bei den Anreibeformulierungen von Druckfarben hin zu hohen Pigmentierungskonzentrationen.

25

Die Synthese der Phthalocyanine ist seit langem bekannt. Die bei der Synthese grobkristallin anfallenden Phthalocyanine, im folgenden Rohpigmente genannt, können ohne Zerkleinerung wegen ihrer ungenügenden anwendungstechnischen Eigenschaften nicht zum Färben von hochmolekularen Materialien verwendet  
30 werden.

Es sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, wie ein Phthalocyaninpigment hergestellt werden kann. Prinzipiell müssen dazu die

- grobkristallinen Rohpigmente zerkleinert werden, beispielsweise durch Acidpasting, Acidswelling, Trocken- oder Nassmahlung. Die erhaltenen Produkte, im folgenden Präpigmente genannt, sind meist von schlechter Kristallqualität, sind agglomeriert und zeigen noch nicht die gewünschten anwendungstechnischen
- 5   Eigenschaften. Zum Erzielen optimaler Anwendbarkeit wird eine Nachbehandlung, im allgemeinen als Finish bezeichnet, durchgeführt, beispielsweise in Lösemitteln und unter Zusatz oberflächenaktiver Mittel. Dabei wird zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften auch die Herstellung von Pigmentzubereitungen durch Einsatz von mit Sulfonsäure-, Carbonsäure oder
- 10   Sulfonamidgruppen substituierten Phthalocyaninen vorgeschlagen.

Die DE 27 20 464 offenbart ein Verfahren, bei dem ein Phthalocyaninpigment einer Lösemittelbehandlung in Gegenwart eines Phthalocyaninsulfonsäuresalzes unterzogen wird.

15

Die EP 20 306 offenbart ein Verfahren, bei dem nach der Feinverteilung das Mahlgut in Gegenwart eines basischen Phthalocyaninderivats einer Behandlung bei erhöhter Temperatur unterzogen wird.

- 20   Die EP 574 790 offenbart ein Verfahren, bei dem zur Feinverteilung spezielle Rührwerkskugelmøhlen eingesetzt werden.

Die EP 761 770 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninpigmenten, bei dem das Phthalocyaninsulfonsäuresalz nach dem

25   Finish in wässriger Suspension zugegeben wird.

- Die nach diesen Verfahren hergestellten Pigmente genügen nicht immer allen heutzutage gestellten Anforderungen. Es bestand daher ein Bedarf nach einem neuen Verfahren, mit dem Pigmente mit verbesserten anwendungstechnischen
- 30   Eigenschaften effizient und kostengünstig hergestellt werden können.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe durch das nachstehend beschriebene Herstellungsverfahren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phthalocyanin-Rohpigment durch ein Verfahren aus der Gruppe Trockenmahlung, Nassmahlung, Salzknetung, Acid Pasting und Acid Swelling unter Bildung eines Präpigments  
5 feinverteilt wird und dann das Präpigment einer Finish-Behandlung, in einer Mischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel bei alkalischem pH, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart mindestens eines Pigmentdispergators aus der Gruppe der Phthalocyaninsulfonsäuren, Phthalocyanincarbonsäuren, Phthalocyaninsulfonsäuresalze, Phthalocyanincarbonsäuresalze und  
10 Phthalocyaninsulfonamide unterzogen wird.

Als Rohpigment wird ein halogeniertes oder halogenfreies, metallfreies oder metallatomhaltiges Phthalocyanin eingesetzt, wie es beispielsweise aus der Synthese anfällt. Metalle können beispielsweise Cu, Fe, Co, Zn, Sn, Cd, Ni, Ti  
15 oder Al sein, bevorzugt wird Kupferphthalocyanin eingesetzt. Das Phthalocyanin kann mit bis zu 16 Halogenatomen, wie beispielsweise Chlor und Brom, substituiert sein. Die eingesetzten Phthalocyanine können in unterschiedlicher Phase vorliegen, beispielsweise alpha, beta, gamma, delta oder epsilon. Bevorzugt werden Kupferphthalocyanine, die halogenfrei sind oder einen nur  
20 geringen Chlorgehalt, beispielsweise bis 6 %, aufweisen, eingesetzt, insbesondere die aus der Synthese in der beta-Phase anfallenden Kupferphthalocyanine. Als Kupferphthalocyanin der alpha-Phase werden bevorzugt solche mit einem Chlorgehalt von bis zu 20% eingesetzt, beispielsweise Semichlorkupferphthalocyanin, Monochlorkupferphthalocyanin oder sogenanntes  
25 Tri-/Tetrachlorkupfer-phthalocyanin. Es kann auch eine Mischung aus unterschiedlichen Phthalocyanin-Rohpigmenten eingesetzt werden. Das direkt nach der Synthese vorliegende Kupferphthalocyanin-Rohpigment enthält meist noch bis zu ca. 35 % bei der Synthese entstandener Salze. Gewöhnlicherweise werden diese aus der Synthese stammenden Salze durch  
30 einen alkalischen und/oder sauren wässrigen Auszug entfernt. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl das synthesesalzhaltige als auch das vom Synthesesalz gereinigte Rohpigment eingesetzt werden.

Die Trockenmahlung erfolgt mit oder ohne Mahlhilfsmittel. Als Mahlhilfsmittel kommen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von anorganischen Säuren, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, oder von organischen Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ameisensäure und Essigsäure, in Frage.

- 5 Bevorzugte Salze sind Natriumformiat, Natriumacetat, Calciumacetat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat oder Mischungen dieser Salze. Die Mahlhilfsmittel können in beliebiger Menge eingesetzt werden, beispielsweise in bis zur 5-fachen Menge, bezogen auf das Gewicht des Rohpigments. Auch größere Mengen können eingesetzt werden, sind  
10 jedoch unwirtschaftlich.

- Bei der Trockenmahlung können organische Flüssigkeiten in solchen Mengen, z.B. bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Mahlgut, zum Einsatz kommen, dass das Mahlgut noch eine rieselfähige Konsistenz beibehält. Beispiele für solche Flüssigkeiten sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen,  
15 wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Di-,  
20 Tri- oder Tetrapropylenglykol, Sorbitol oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykolether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, beispielsweise Butylglykole oder  
25 Methoxybutanol; Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische  
30 Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester

- oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäuredi- oder Benzoessäurealkylester, wie Benzoessäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphthalsäurediester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril,
- 5 aliphatische oder aromatische Amine, wie beispielsweise Dimethylanilin oder Diethylanilin; gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Pinen, Tetrachlorkohlenstoff, Tri- oder Tetrachlorethylen, Tetrachlorethane, Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituiertes Benzol, beispielsweise Toluol, Xylol,
- 10 Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Benzonitril oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Phenole, Aminophenole, Kresole, Nitrophenole, Phenoxyethanol oder 2-Phenylethanol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und
- 15 Sulfolan; sowie Mischungen dieser organischen Flüssigkeiten. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die kristallisierende und/oder Phasen-bestimmende Eigenschaften haben. Bevorzugt werden Glykole und Glykolether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Butylglykol, Amine, wie beispielsweise Anilin, Diethylanilin, Dimethylanilin, n-Butylamin, o-Toluidin oder Talgfettpropylendiamin,
- 20 Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Triethanolamin, Toluol, Xylol, Cumen, Mesitylen oder Octylbenzol verwendet.

- Bei der Trockenmahlung können des weiteren auch Säuren in solchen Mengen, z.B. bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Mahlgut, zum
- 25 Einsatz kommen, dass das Mahlgut seine rieselfähige Konsistenz behält. Es können die aus der Literatur bekannten Säuren eingesetzt werden, beispielsweise die in der DE 28 51 752 oder in der EP 780 446 angeführten Säuren. Bevorzugt wird Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Methansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure und insbesondere Schwefelsäure eingesetzt.

30

Die Trockenmahlung kann in bekannter Weise auf diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Roll- oder Schwingmühlen erfolgen. Als Mahlkörper kommen alle in der Literatur bekannten in Betracht, beispielsweise Kugeln, Zylinder oder

- Stangen und als Materialien Stahl, Porzellan, Steatit, Oxide, wie z.B. Aluminiumoxid oder gegebenenfalls stabilisiertes Zirkonoxid, Mischoxide, wie z.B. Zirkonmischoxid, oder Glas, wie z.B. Quarzglas. Die Mahlung kann bei Temperaturen bis zu 200°C stattfinden, gewöhnlicherweise werden jedoch
- 5 Temperaturen unter 100°C angewendet. Die Verweilzeit in der Mühle richtet sich nach der gewünschten Anforderung und nach der Qualität des eingesetzten Rohpigments und hängt außerdem erheblich vom Mahlaggregat und von Form und Material der eingesetzten Mahlkörper ab. Sie kann beispielsweise bei Schwingmahlung zwischen 15 Minuten und 25 Stunden, zweckmäßigerweise
- 10 zwischen 30 Minuten und 15 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 9 Stunden, bei Rollmahlung zwischen 5 und 100 Stunden, zweckmäßigerweise zwischen 8 und 50 Stunden, bevorzugt zwischen 10 und 30 Stunden, betragen.

- Wenn Mahlhilfsmittel, organische Flüssigkeiten oder Säuren bei der
- 15 Trockenmahlung eingesetzt wurden, können diese vor der Lösemittelbehandlung entfernt werden. Dies empfiehlt sich besonders bei Einsatz größerer Mengen an Mahlhilfsmitteln. Dazu wird das Mahlgut mit Wasser zu einer wässrigen Suspension angerührt, die Zusatzstoffe gelöst und durch Filtration vom Präpigment getrennt. Bewährt hat sich bei dieser Behandlung das Einstellen eines
- 20 sauren pH durch Zugabe von Säure, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure. Es kann auch ein alkalischer pH gewählt werden, z.B. um eine eingesetzte Säure zu lösen. Es kann auf eine Entfernung auch verzichtet werden, besonders bei Einsatz geringer Mengen Mahlhilfsmittel, organischer Flüssigkeiten oder Säuren. Diese können auch durch das beim Finish eingesetzte Wasser
- 25 gelöst werden bzw. durch eine entsprechende Menge Base neutralisiert werden.

- Die Nassmahlung findet in einem inerten flüssigen Medium in einer herkömmlichen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Niederenergie-Rührwerkskugelmühle statt, die mit einer Leistungsdichte von unter 2,5 kW pro
- 30 Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von unter 12 m/s, vorzugsweise unter 10 m/s, betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern. Als Mahlkörper dienen Kugeln aus beispielsweise Stahl, Porzellan, Steatit, Oxiden, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder gegebenenfalls stabilisiertes Zirkonoxid,



- Mischoxiden, wie beispielsweise Zirkonmischoxid, Glas, wie beispielsweise Quarzglas, mit einem Durchmesser von mindestens 0,3 mm, vorzugsweise mindestens 0,5 mm, insbesondere mindestens 1 mm. Die Abtrennung der Mahlkörper vom Mahlgut erfolgt bei kontinuierlichen Rührwerkskugelmöhlen
- 5 vorzugsweise durch Zentrifugalabscheidung. Als flüssiges Medium kommt ein wässriges, wässrig-organisches oder organisches Medium in Frage, vorzugsweise wässrig oder wässrig-organisch. Als organische Flüssigkeit kommen die oben genannten Lösemittel in Frage, die auch bei der trockenen Mahlung zum Einsatz kommen können, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol,
- 10 n-Propanol, Isopropanol, N-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, Pentanole, Hexanole oder Alkylhexanole; cyclische Alkanole wie Cyclohexanol; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Dialkylketone wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon oder Methylethylketon; Ether und Glykolether wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol, Methoxypropanol oder
- 15 Methoxybutanol; aliphatische Säureamide wie Formamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbonsäureamide wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; heterocyclische Basen wie Pyridin, Morpholin oder Picolin; Dimethylsulfoxid; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole oder Ethylbenzol; aromatische Halogenkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol
- 20 oder Brombenzol sowie substituierte Aromaten wie Nitrobenzol oder Phenol. Insbesondere werden Mischungen dieser organischen Flüssigkeiten mit Wasser eingesetzt.
- Im Falle eines wässrigen oder wässrig-organischen Mediums kann bei beliebigem pH gemahlen werden, bevorzugt wird bei neutralem oder alkalischen pH
- 25 gemahlen, wobei die pH-Stabilität bei der Wahl einer organischen Flüssigkeit beachtet werden muss.
- Die Festkörpermenge im Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension und beträgt zweckmäßigerweise höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, der Mahlgutsuspension.
- 30 Die Mahlung wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, zweckmäßig zwischen 10 und 60°C, vorzugsweise bei 15 bis 50°C, durchgeführt.
- Die Verweilzeit des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 5 Stunden, zweckmäßig zwischen 10 Minuten und

2 Stunden.

Die gebildete Suspension des Präpigments kann ohne Zwischenisolierung beim Finish eingesetzt werden, das Präpigment kann auch vorher isoliert werden. Wenn gewünscht, kann auch die organische Flüssigkeit nach der Nassmahlung entfernt  
5 werden. Dies kann beispielsweise bei entsprechender Wahl der organischen Flüssigkeit durch Wasserdampfdestillation geschehen.

Die Salzknetung kann in einer aus der Literatur bekannten Art und Weise erfolgen. Dazu wird das Rohpigment mit einer organischen Flüssigkeit und mit Salz in Form  
10 einer knetbaren, hochviskosen Paste geknetet. Als Salze und als organische Flüssigkeiten können die gleichen wie die bei der Trockenmahlung erwähnten eingesetzt werden. Die Temperatur bei der Knetung soll über dem Schmelzpunkt und unter dem Siedepunkt der organischen Flüssigkeit liegen.

Auch bei der Salzknetung können die oben erwähnten Säuren eingesetzt werden.  
15 Als Kneten kommen die bekannten kontinuierlichen und diskontinuierlichen Kneten in Betracht, bevorzugt werden zweiarmige diskontinuierliche Kneten eingesetzt. Bei der Salzknetung werden meist größere Mengen Salz und organische Flüssigkeit eingesetzt, so dass deren Entfernung vor dem Finish durch beispielsweise einen wässrigen Auszug bei saurem pH üblich ist.

20 Mit Acid Swelling wird eine bekannte Behandlung beschrieben, bei der das Rohpigment in einer Säure bei einer solchen Säurekonzentration und Menge suspendiert wird, die zur Salzbildung ausreicht, nicht jedoch zum Auflösen des Rohpigments. Gewöhnlicherweise wird dazu ca. 50 bis 80 gew.-%ige, vorzugsweise ca. 60 bis 80 gew.-%ige, Schwefelsäure eingesetzt,  
25 zweckmäßigerweise in einer 3 bis 15-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf Rohpigment.

Unter Acid Pasting wird das vollständige Auflösen und Fällen des Rohpigments in  
30 geeigneten Säuren verstanden. Bevorzugt werden Säuren wie Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und Polyphosphorsäuren verwendet. Als Fällmedium kommen Wasser, organische Lösemittel oder Mischungen daraus zum Einsatz. Bevorzugt erfolgt die Fällung unter turbulenten Strömungsbedingungen. Wird Schwefelsäure

eingesetzt, sollte deren Konzentration größer als 90 Gew.-% sein, üblicherweise wird konzentrierte Schwefelsäure mit ca. 96 Gew.-% oder Monohydrat eingesetzt. Im allgemeinen wird die 2 bis 20-fache Gewichtsmenge an Säure, bezogen auf Rohpigment, eingesetzt.

5

Sowohl nach dem Acid Swelling als auch nach dem Acid Pasting wird zweckmäßigerweise das Präpigment vor dem Finish isoliert, um die Säure weitgehend zu entfernen.

- 10 Das durch das gewählte Feinverteilungsverfahren gebildete Präpigment kann in trockener Form oder als Presskuchen beim Finish eingesetzt werden, bevorzugt wird es als wässrig-feuchter Presskuchen eingesetzt.

- Das zum Finish eingesetzte Lösemittelsystem besteht aus Wasser, organischem  
15 Lösemittel und einer zum Einstellen eines alkalischen pH erforderlichen Menge einer Base.

- Als organisches Lösemittel kommen in Frage: Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-  
20 butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Sorbitol oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran,  
25 Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykolether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, beispielsweise Butylglykole oder Methoxybutanol; Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und  
30 Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid,

- N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Nitrile, wie Acetonitril, aliphatische oder aromatische Amine, wie beispielsweise n-Butylamin, gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, 5 Methylcyclohexan, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Di-, Tri- oder Tetrachlorethylen, Di- oder Tetrachlorethane oder wie Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituiertes Benzol, beispielsweise Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, 10 Trichlorbenzole, Benzonitril oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Phenole, Kresole, Nitrophenole, wie beispielsweise o-Nitrophenol, Phenoxyethanol oder 2-Phenylethanol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; sowie Mischungen dieser 15 organischen Lösemittel.
- Bevorzugte Lösemittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>- 20 alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Cyclohexan oder Methylcyclohexan.

- Um einen alkalischen pH einzustellen, werden als Basen bevorzugt Alkali- 25 und/oder Erdalkalihydroxide, ggf. in Form ihrer wässrigen Lösungen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid verwendet. Denkbar sind auch stickstoffhaltige Basen, wie z.B. Ammoniak oder Methylamin.

- Um den gewünschten Effekt zu erzielen, ist ein pH von größer oder gleich 9,0 30 vorteilhaft, bevorzugt pH größer oder gleich 10, insbesondere pH größer oder gleich 10,5. Gewöhnlich wird bei einem pH größer oder gleich 11,0 gearbeitet. Die Base kann auch in großen Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu

15 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser, eingesetzt werden.

Das Gewichtsverhältnis Wasser zu organischem Lösemittel beträgt 5 zu 95 bis 95 zu 5, bevorzugt 7,5 zu 92,5 bis 92,5 zu 7,5, insbesondere 10 zu 90 bis 90 zu 10 und besonders bevorzugt 20 zu 80 bis 80 zu 20.

Die Gesamtmenge Wasser und organisches Lösemittel liegt im Bereich von 0,5 bis 40, bevorzugt von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 15, Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Pigment.

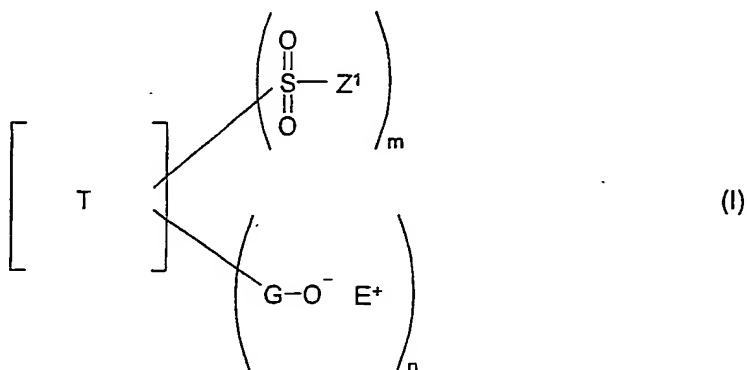
10

Das Lösemittelsystem kann ein- oder zweiphasig vorliegen. Bevorzugt werden solche organischen Lösemittel eingesetzt, die mit Wasser nicht vollständig mischbar sind, und der Finish wird bevorzugt in einem zweiphasigen Lösemittelsystem mit einer wässrigen und einer organischen Phase durchgeführt.

15 Der Finish im erfindungsgemäßen Verfahren kann bei einer Temperatur von 50 bis 250°C, besonders 70 bis 200°C, insbesondere 100 bis 190°C, und zweckmäßigerweise für eine Zeit von 5 Minuten bis 24 Stunden, besonders 5 Minuten bis 18 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 12 Stunden, durchgeführt werden. Bevorzugt wird der Finish bei Siedetemperatur, insbesondere bei  
20 Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Lösemittelsystems unter Druck durchgeführt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pigmentdispergatoren sind an sich bekannt und werden durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben,

25

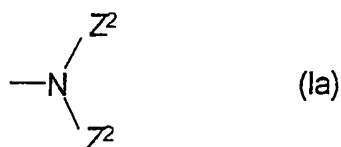


worin

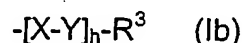
T einen Phthalocyaninrest darstellt, der entweder metallfrei ist oder ein Metallatom aus der Gruppe Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Al, Ti oder Sn enthält, insbesondere Cu, und der mit 1 bis 4 Chloratomen substituiert oder vorzugsweise chlorfrei ist;

m und n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 4 darstellen mit der Maßgabe, dass die Summe von m und n eine Zahl von 1 bis 4 beträgt;

und worin der Rest  $Z^1$  einen Rest der Formel (Ia) darstellt,



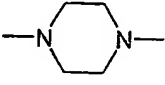
worin die beiden Reste  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und ein Rest der Formel (Ib) bedeuten,



worin

h eine Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20, besonders bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

X einen  $\text{C}_2\text{--C}_6$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_5\text{--C}_7$ -Cycloalkylrest, oder eine Kombination dieser Reste ist, wobei diese Reste durch 1 bis 4  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkylreste, Hydroxyreste,  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxyreste,  $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Hydroxyalkylreste und/oder durch 1 bis 2 weitere  $\text{C}_5\text{--C}_7$ -Cycloalkylreste substituiert sein können, oder worin X, wenn  $h > 1$  ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

Y eine  $\text{---O---}$ ,  oder eine  $\text{---NR}^2\text{---}$ -Gruppe, oder worin Y, wenn  $h > 1$  ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

- $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Acyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy sein und vorzugsweise 1 bis 4 an der Zahl sein können, oder
- $R^2$  und  $R^3$  zusammen mit dem N-Atom der  $NR^2$ -Gruppe einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carbonylgruppen im Ring enthält, gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH,  $NH_2$ , Phenyl, CN, Cl, Br,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Acyl und Carbamoyl substituiert ist, und der gegebenenfalls 1 oder 2 benzoannellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt;
- oder
- $Z^2$  Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylen-phenyl,  $C_5$ - $C_{30}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, oder verzweigtes oder unverzweigtes  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl ist, wobei der Phenylring, die  $(C_1-C_4)$ -Alkylen-phenyl-Gruppe, die  $C_5$ - $C_{30}$ -Cycloalkylgruppe, die  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenylgruppe und die  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe durch ein oder mehrere, z.B. 1, 2, 3 oder 4, Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN,  $NH_2$ , OH,  $C_6H_5$ , mit 1, 2 oder 3  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxyresten substituiertes  $C_6H_5$ , Carbamoyl, Carboxy,  $C_2$ - $C_4$ -Acyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $NR^2R^3$ , wobei  $R^2$  und  $R^3$  die oben genannte Bedeutung haben, und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, substituiert sein können, oder die Alkylgruppe und die Alkenylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert sein können;
- G eine bivalente Gruppe  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO_2N(R^6)-R^5-CO-$ ,  $-SO_2N(R^6)-R^5-SO_2-$ ,  $-CON(R^6)-R^5-CO-$  oder  $-CON(R^6)-R^5-SO_2-$  bedeutet, und  $R^5$  einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, oder einen

C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylenrest, oder einen bivalenten aromatischen Rest mit 1, 2  
 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 aromatischen Ringen, wobei die Ringe  
 kondensiert vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein können, wie  
 beispielsweise ein Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthyl-Rest, oder einen  
 5 heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, der 1, 2, 3 oder 4  
 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S enthält, oder eine Kombination  
 davon bedeutet; wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoff-,  
 Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4  
 Substituenten aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,  
 10 S-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, NHCONH<sub>2</sub>, NHC(NH)NH<sub>2</sub>, NHCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
 COOR<sup>20</sup>, CONR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>20</sup> oder SO<sub>2</sub>-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup> substituiert sein  
 können, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  
 Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, und R<sup>6</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup>-H, R<sup>5</sup>-COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup>  
 oder R<sup>5</sup>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup> bedeutet; und

15

E<sup>+</sup> H<sup>+</sup>;

das Äquivalent M<sup>s+</sup>/s eines Metallkations M<sup>s+</sup>, vorzugsweise aus der 1. bis  
 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des  
 Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei s eine der  
 20 Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie beispielsweise Li<sup>1+</sup>, Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>,  
 Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>;  
 ein Phosphoniumion; oder ein unsubstituiertes oder substituiertes  
 Ammoniumion bedeutet.

25 Als substituiertes Ammoniumion kommt beispielsweise ein Ion der Formel  
 N<sup>+</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> in betracht, wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich  
 oder verschieden sind und die Bedeutung von Z<sup>2</sup> haben;  
 oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> zusammen mit dem N-Atom des  
 Ammoniumions ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes oder ungesättigtes  
 30 Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N oder  
 Carbonylgruppen enthält, bilden können, und das gegebenenfalls 1 oder 2  
 ankondensierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder



heterocyclische Ringe trägt; wobei das Ringsystem und die ggf. ankondensierten Ringe durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert sein können, beispielsweise vom Pyrrolidon-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-,

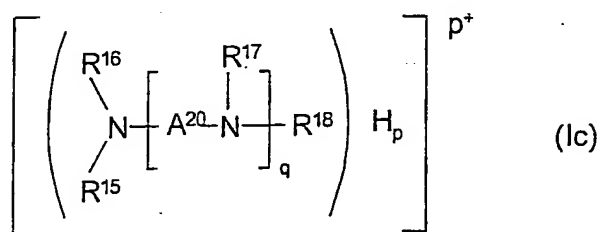
5 Piperazin- oder Morpholin-Typ;

oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> zusammen mit dem N-Atom des Ammoniumions ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N oder Carbonylgruppen enthält, bilden können, und das gegebenenfalls 1 oder 2 ankondensierte

10 gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt, wobei das Ringsystem und die ggf. ankondensierten Ringe durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert sein können, beispielsweise vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ.

15

Als substituiertes Ammonium kommt ferner das 1/p Äquivalent eines Ammoniumions der Formel (Ic) in Betracht

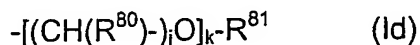


20

worin

R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel (Id) bedeuten;

25



in der j die Zahl 2 oder 3 ist, k eine Zahl von 1 bis 100 ist, die Reste R<sup>80</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten können und der Rest R<sup>81</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder die

Gruppe  $-(CH(R^{82}))_iNH_2$  bedeutet, i die Zahl 2 oder 3 bedeutet und die Reste  $R^{82}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder eine Kombination davon bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

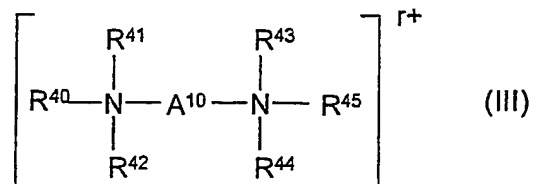
5 p eine Zahl von 1 bis 5, wobei  $p \leq q+1$  ist;

$A^{20}$  einen verzweigten oder unverzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylrest bedeutet; oder worin  $A^{20}$ , wenn  $q > 1$  ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylresten sein kann.

- 10 Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner ein sich von einer Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung ableitendes Ammoniumion in Betracht, das einen solchen Anteil an reaktionsfähigen Polyaminogruppen hat, dass der Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung beträgt, wie es beispielsweise in der DE-A-27 39 775  
15 offenbart wird.

- Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner ein Kation eines polymeren Ammoniumsalzes mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2.500.000, das in Wasser oder in  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol löslich ist, wie es beispielsweise in der  
20 DE-A-42 14 868 offenbart wird, in Betracht.

Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner das  $1/r$  Äquivalent eines von einem Diamin abgeleiteten Ammoniumions der Formel (III) in Betracht



25

wie es beispielsweise in der WO 01/14479 offenbart wird,  
und worin

$R^{40}$   $C_6$ - $C_{30}$ -Alkyl, bevorzugt lineares  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkyl, oder  $C_6$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  
30 bevorzugt linear, bedeutet,

- $R^{41}$  eine freie Valenz, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{38}$ -Aralkyl bedeutet,
- $R^{42}$ ,  $R^{43}$  und  $R^{45}$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Methyl,  $C_3$ - $C_{30}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{38}$ -Aralkyl bedeutet,
- 5  $R^{44}$  eine freie Valenz, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Methyl,  $C_3$ - $C_{30}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{38}$ -Aralkyl bedeutet,
- mit der Maßgabe, dass  $R^{41}$  und  $R^{44}$  nicht gleichzeitig eine freie Valenz bedeuten,
- r die Zahl 2, oder für den Fall, dass  $R^{41}$  oder  $R^{44}$  eine freie Valenz bedeutet, die Zahl 1 bedeutet,
- 10  $A^{10}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen oder  $C_2$ - $C_{14}$ -Alkenylen bedeutet, bevorzugt 2, 3 oder 4 C-Atome enthält, insbesondere 3;
- oder
- $R^{41}$  und  $R^{43}$  zusammen mit den zwei Stickstoffatomen, an die sie geknüpft sind, und mit  $A^{10}$  einen Ring bilden, bevorzugt Piperazinyl;
- 15 und/oder
- $R^{44}$  und  $R^{45}$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen Ring bilden, bevorzugt Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-piperazinyl.
- 20 Die in der Definition vor  $R^{40}$  bis  $R^{45}$  genannten Reste sind bevorzugt unsubstituiert oder sind mit Substituenten aus der Gruppe OH,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Methyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, CN und Halogen, besonders Chlor oder Brom, substituiert. Aryl bedeutet bevorzugt Phenyl, Aralkyl bevorzugt Benzyl oder 2-Phenylethyl und Cycloalkyl bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- 25 Bevorzugt sind solche Ionen der Formel (III), in der  $R^{41}$  und  $R^{44}$  Wasserstoff und  $R^{42}$ ,  $R^{43}$  und  $R^{45}$  Methyl bedeuten, besonders bevorzugt solche Ionen der Formel (III), in der  $R^{41}$  bis  $R^{45}$  Methyl bedeuten. Weiterhin bevorzugt sind solche Ionen der Formel (III), die sich von Aminen natürlicher Öle und Fette, wie Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran, besonders aus Talgfett, ableiten.
- 30 Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin T einen unchlorierten Kupferphthalocyaninrest darstellt.

Von Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit m gleich 1, 2 oder 3 und

n = 0, außerdem Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit m gleich 0, n gleich 1, 2 oder 3 und worin G -SO<sub>2</sub>- bedeutet.

5

Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe,

insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Cyclohexyl, oder eine durch 1 bis 2

10 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Brom substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe darstellen.

Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin -NR<sup>2</sup>- und R<sup>3</sup> zusammen einen Imidazolyl-, Imidazoliny-, Piperidiny-, Morpholiny-, Pipecoliny-, Pyrroly-, Pyrrolidiny-, Pyrazoly-, Pyrrolidinony-, Indoly-,

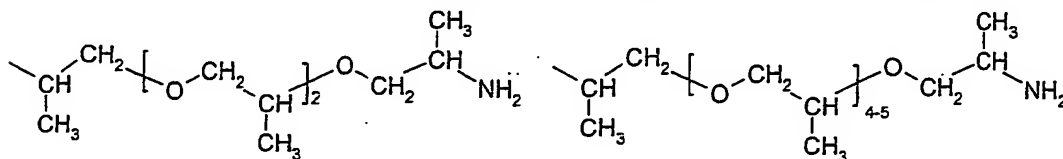
15 Hexamethyleniminy- oder Piperaziny-Ring bilden.

Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin X ein C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenrest oder Cyclohexylen bedeutet.

20 Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin Z<sup>2</sup> die Bedeutung -[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH]<sub>2</sub>-H, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH)<sub>2</sub>H,

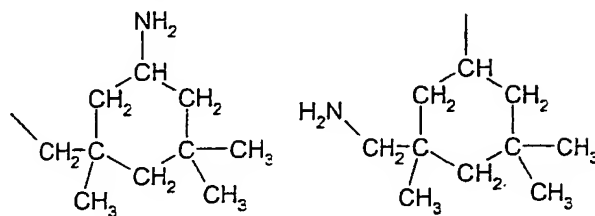
-[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>],  

$$-(CH_2)_2-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} N-(CH_2)_2-NH_2$$
  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 25 -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH)<sub>3</sub>-H, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH)<sub>4</sub>-H, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH)<sub>5</sub>-H,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>,



-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-OH, -CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-OH, -CH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

$-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$  oder  $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ ;  
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}_2$ ,



- $-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-N(CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ,  
 5  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-N(CH}_3)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$  oder  $-(\text{CH}_2)_3\text{-N(CH}_2\text{-CH}_3)_2$   
 hat.

Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin  $Z^2$   
 Wasserstoff, Amino,  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ , Phenyl, Benzyl oder ein durch 1 bis 2

- 10 Substituenten aus der Gruppe  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ , Hydroxy, Acetyl, Methoxy und Ethoxy  
 substituiertes  $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ , Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Wasserstoff,  
 Dimethylaminophenyl, Diethylaminophenyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,  
 Cyclohexyl, Benzyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl oder Methoxypropyl ist.
- 15 Von besonderen Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei  
 denen  $\text{E}^+$  die Bedeutung  $\text{H}^+$  hat;  
 oder wobei im Falle des Äquivalents  $\text{M}^{\text{s}+}$ /s das Metallkation  $\text{M}^{\text{s}+}$  die Bedeutung  
 $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  hat;  
 oder wobei  $\text{E}^+$  ein protoniertes tertiäres Amin ist, das aus Ölen und Fetten wie
- 20 Talg, Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran gewonnen wurde, und  
 beispielsweise Triisooctylamin, Dimethyltalgfettamin, Dimethylsojaamin,  
 Dimethyloctadecylamin oder hydriertes Monomethyl-di(talgfettamin) oder ein  
 alkoxyliertes Derivat eines Fettamins ist, beispielsweise Talgalkyldi(2-  
 hydroxyethyl)amin, Polyoxyethylen(5)talgamin, Polyoxyethylen(8)oleylamin,
- 25  $\text{N,N',N'-Tris(2-hydroxyethyl)-N-talg-1,3-diaminopropan}$ ,  $\text{N,N',N'-}$   
 $\text{Polyoxyethylen(12)-N-talg-1,3-diaminopropan}$ ;  
 oder wobei  $\text{E}^+$  ein quaternäres Ammoniumion ist, das sich vorzugsweise von den  
 aus obigen Ölen und Fetten gewonnen Aminen oder alkoxylierten Fettaminen  
 ableitet, beispielsweise durch Methylierung oder durch Umsetzung mit

- Benzylchlorid, und beispielsweise Stearylbenzyl- oder Cocosalkyl-dimethylbenzylammonium oder
- 2,4-dichlorbenzylammonium, Hexadecyl-, Stearyl-, Dodecyl- oder Cetyltrimethylammonium, Di-hydriertes Talgfettalkyl-, Dicocosalkyl- oder
- 5 Distearyl dimethylammonium, Oleyl- oder Kokos-di(2-hydroxyethyl)methylammonium, hydriertes Polyoxyethylen(15)-talgmethylammonium, N,N,N',N',N'-Pentamethyl-N-talg-1,3-propandiammonium, permethyliertes N-Stearyldiethylentriamin, permethyliertes N-Stearyltriethylen-tetramin, N-(3-Dodecyloxy-2-hydroxypropyl)octadecyldimethylammonium, Methyl-
- 10 tri(2-octyl)ammonium, N,N-Di-(beta-stearoylethyl)-N,N-dimethylammonium, Laurylpyridinium, 2-Hydroxy-[5-chlor-, 5-isooctyl-, 5-t-butyl- oder n-nonyl-]1,3-xylylen-bispyridinium, 2-Methoxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-bispyridinium, 2-Hydroxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-bischinolinium, 2-Hydroxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-bisisochinolinium oder Behenyltrimethylammonium ist;
- 15 oder wobei  $E^+$  ein Phosphoniumion wie Hexadecyltributylphosphonium, Ethyltriocetylphosphonium oder Tetrabutylphosphonium ist; wobei die ursprünglichen Anionen der eingesetzten quaternären Ammoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen beispielsweise Halogenid, Sulfat, Alkoxysulfat, Alkoxyphosphat gewesen sein können.
- 20
- Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei denen das dem Rest  $Z^1$  oder dem Ammoniumion  $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$  zugrunde liegende Amin ein primäres oder sekundäres Amin, insbesondere Mischungen primärer und sekundärer Amine mit gegebenenfalls gemischten
- 25 Kohlenwasserstoffresten natürlich vorkommender Öle und Fette wie Talg, Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran oder Holzharz, ist; konkret zu nennen sind beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Triethylamin, Butylamine, Dibutylamine, Tributylamin, Hexylamine, Dodecylamin, Stearylamin, Diethylamin, Di-n-butylamin, Ethylendiamin, Anilin, N-Methylanilin, Benzylamin, .
- 30 Phenylethylamin, Cyclohexylaminoethylamin, 2-Cyclohexyl-aminopropylamin, 3-Stearylaminopropylamin, 2-Dimethylaminoethylamin, 2-Diethylaminoethylamin, 2-Dipropylaminoethylamin, 2-Dibutylaminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diethylaminopropylamin, 3-Cyclohexylaminopropylamin, N-Methylpiperazin,

- N-Aminopropylmorpholin, N-Aminoethylpiperidin, N-Aminoethylpyrrolidin, N-Aminopropylpipercolin, 4-Diethylamino-1-methylbutylamin-(1), Lauryl-, Kokos- oder Talgfettamin, Lauryl-, Oleyl- oder Talgfettpropylendiamin, Talgfettdipropylenetriamin, Talgfetttripropylentetraamin, 1,1,3,3-
- 5 Tetramethylbutylamin, primäre Amine mit tertiären C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen, N,N-Bis-aminopropyl-talgfettamin, 2-Ethylhexoxypropylamin oder Dehydroabietylamin.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden gewöhnlicherweise mehrere verschiedene dieser Pigmentdispergatoren in einer Gesamtmenge von 0,1 bis
- 10 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 17,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Phthalocyanin-Rohpigments eingesetzt.

- Die Phthalocyaninsulfon- oder carbonsäuresalze können in situ hergestellt werden, beispielsweise durch Zugabe der Phthalocyaninsäuren und der das
- 15 salzbildende Gegenion enthaltenden Substanz zu einer Suspension des Präpigments. Sie können auch separat hergestellt werden, beispielsweise durch Vereinigen der zugrunde liegenden Phthalocyaninsulfon- oder carbonsäure mit der das salzbildende Gegenion enthaltenden Substanz, in wässriger oder
- 20 organischem Lösemittel, gegebenenfalls mit Isolation. Sie können auch bereits während der Herstellung der zugrundeliegenden sauren Pigmentdispergatoren gebildet werden. Die Zugabe der freien Säuren der Pigmentdispergatoren und der die salzbildenden Gegenionen enthaltenden Substanzen kann auch zu
- 25 unterschiedlichen Zeitpunkten im Verfahren erfolgen. Die Bildung des gewünschten Salzes kann auch durch eine Metathese stattfinden, beispielsweise aus Alkalisalzen der Säure des Pigmentdispergators und einem Amin oder einem Ammoniumsalz.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Pigmentdispergatoren können an irgendeiner Stufe des Verfahrens eingesetzt werden mit der Maßgabe, dass die Zugabe vor
- 30 dem Finish geschieht. Werden sie erst während des Finishs zugesetzt, müssen sie mindestens 5 Minuten während des Finishs anwesend sein. Sie können daher auch bereits zur Synthese des Phthalocyanin-Rohpigments zugesetzt oder bei der Synthese des Rohpigments gleichzeitig gebildet werden, beispielsweise durch

Zugabe von Trimellithsäure. Auch eine Zugabe vor der Mahlung, der Salzknetung, dem Acid Pasting oder Acid Swelling ist denkbar. Bevorzugt werden sie unmittelbar vor dem Finish zugesetzt.

- 5 Nach dem Finish kann der pH wieder gesenkt werden. Beispielsweise kann die Bildung von Salzen bei einem sauren pH, beispielsweise bei pH 3 bis 6 begünstigt sein.

- 10 Bei organischen Lösemitteln, die durch Wasserdampfdestillation von der wässrigen Phase getrennt werden können, bietet es sich an, diese auf diese Weise vor Isolation der Pigmentzubereitung zu entfernen, besonders wenn eine Wiedergewinnung des eingesetzten Lösemittels gewünscht ist.

- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen können mit den üblichen Methoden isoliert werden, beispielsweise durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Lösemittel können auch durch Waschen entfernt werden. Die Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um getrocknete, feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

- 20 Bei der Herstellung der Pigmentzubereitungen können Hilfsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise weitere Tenside, weitere nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, 25 Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

- 30 Die Hilfsmittel können an beliebiger Stelle des Verfahrens zugegeben werden, beispielsweise bereits vor der Feinverteilung, vor dem Finish oder erst nach dem Finish oder auch durch Mischen in trockenem Zustand.



Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

- Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-  
5 N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, beispielsweise Dodecylbenzölsulfonsäure, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamid-polyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate,  
10 Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; die Salze dieser anionischen Substanzen und Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und  
15 Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, Polyoxyalkylenamine, oxalkylierte Polyamine,  
20 Fettaminpolyglykolether, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl oder cyclisierte Alkylamine, insbesondere Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindungen oder -harze mit einem Aminindex zwischen 100 und 800  
25 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate oder Chloride, in Betracht.

- Als nichtionogene und amphotere Substanzen kommen beispielsweise Fettaminocarboxyglycinate, Aminoxyde, Fettalkoholpolyglykolether,  
30 Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

Es ist auch möglich, den Finish in einer Emulsion aus Wasser, Tensid und organischem Lösemittel durchzuführen.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell  
5 nicht von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel  
entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der  
Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien,  
beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch  
Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es  
10 können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester,  
Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Blockcopolymere  
daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer  
Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese  
polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-,  
15 Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen,  
Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen,  
und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert  
sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit  
funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten  
20 abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem  
Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecia;  
Disperbyk®, Byk-Chemie, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend  
einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige  
andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise  
25 Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen,  
Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren,  
Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch  
ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch  
ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte  
30 auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere,  
Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere,  
Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyestern und Acrylpolymeren,  
Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether,

oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

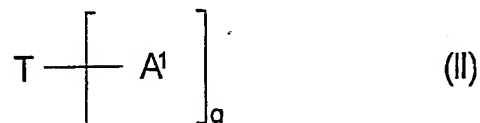
5

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

10

15

Als weitere Pigmentdispergatoren sind insbesondere solche auf Basis von Kupferphthalocyanin der allgemeinen Formel (II) gemeint,



20

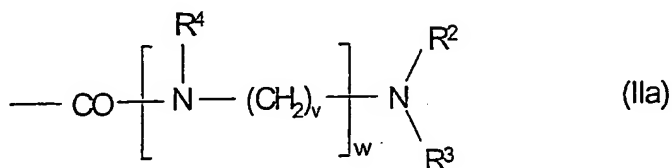
in welcher

T die vorstehend genannte Bedeutung hat,

g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und

A<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel (IIa)

25



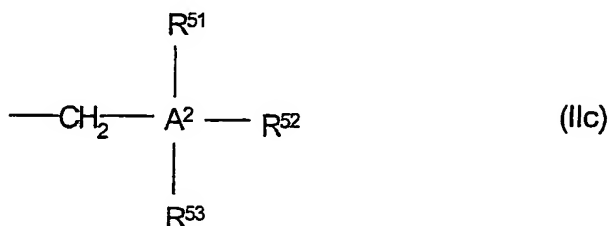
darstellt, worin

- $R^2$  und  $R^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, vorzugsweise Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,
- $R^4$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,
- v eine Zahl vom 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3,
- 5 w eine Zahl 0 oder 1, vorzugsweise 1, bedeutet;
- oder in welcher
- T die vorstehend genannte Bedeutung hat,
- g eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet, vorzugsweise 2 bis 4, und
- $A^1$  eine Aminomethylengruppe der Formel (IIb)

10



- darstellt, worin
- $R^2$  und  $R^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, vorzugsweise
- 15 Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,
- oder in welcher
- T die vorstehend genannte Bedeutung hat,
- g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und
- 20  $A^1$  eine Gruppe der Formel (IIc)



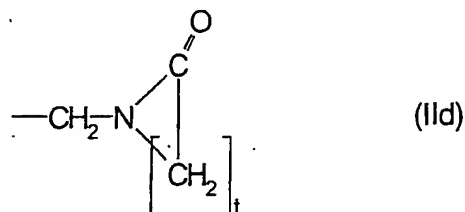
- darstellt, worin
- 25  $A^2$  einen fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen Ring oder einen kondensierten

aromatischen Heterocyclus darstellt, welcher 1 bis 3 gleiche oder unterschiedliche Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält und der Heterocyclus über ein Kohlenstoffatom an die Methylengruppe gebunden ist,

- 5  $R^{51}$  und  $R^{52}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkyenylgruppe, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl, oder eine Arylgruppe bedeuten, wobei Aryl für unsubstituiertes oder für mit 1 bis 4
- 10 Resten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Halogen, vorzugsweise F, Cl oder Br,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Cyan,  $CONH_2$  und  $COOR^{54}$ , wobei  $R^{54}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet, substituiertes Phenyl steht,
- $R^{51}$  und  $R^{52}$  gemeinsam auch einen aliphatischen oder aromatischen Ring, vorzugsweise einen Phenylring, bilden können,
- $R^{53}$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder eine
- 15  $C_2$ - $C_4$ -Alkyenylgruppe bedeutet;

oder in welcher

- T die vorstehend genannte Bedeutung hat,
- g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und
- 20  $A^1$  eine Gruppe der Formel (IId)



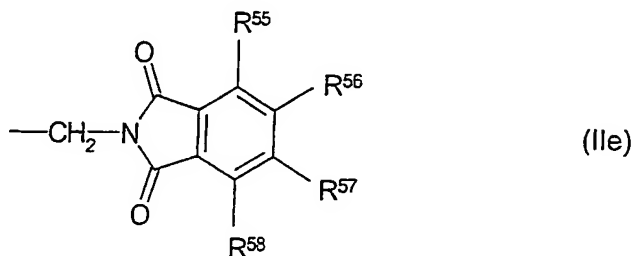
darstellt, worin

- t eine Zahl von 3 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5 ist;
- 25

oder in welcher

- T die vorstehend genannte Bedeutung hat und gegebenenfalls zusätzlich
- durch
- 1, 2 oder 3 Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann,

- g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, vorzugsweise 1, 2 oder 3, und  
 A<sup>1</sup> eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (Ile)



5

darstellt, worin

R<sup>55</sup>, R<sup>57</sup> und R<sup>58</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Wasserstoff, bedeuten

R<sup>56</sup> Wasserstoff, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Benzoylamino, Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Wasserstoff, bedeutet;

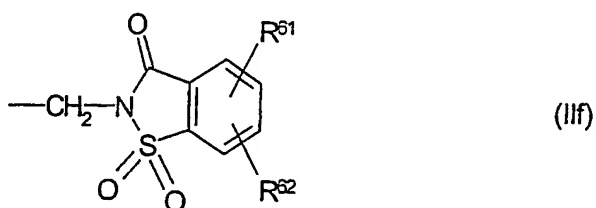
10

oder in welcher

T die vorstehend genannte Bedeutung hat,

g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und

15 A<sup>1</sup> eine o-Sulfobenzoessäureimidomethylengruppe der Formel (IIf)



darstellt, worin

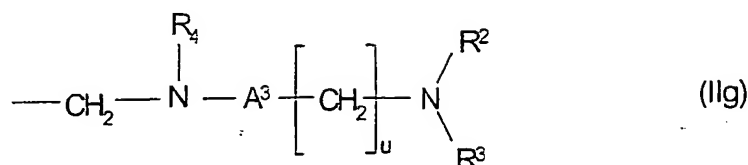
20 R<sup>61</sup> und R<sup>62</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Nitro, vorzugsweise Wasserstoff, bedeuten;

oder in welcher

T die vorstehend genannte Bedeutung hat,

25 g eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und

A<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel (IIg)



5 darstellt, worin

A<sup>3</sup> eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe, vorzugsweise eine Carbonylgruppe, ist,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> die vorstehend genannte Bedeutung haben

R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff und Methyl;

10 u die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1, ist.

Besonders bevorzugt sind Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel (II),

worin A<sup>1</sup> eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIe), eine

Imidazolymethylengruppe der Formel (IIc) oder eine Aminomethylen-, eine

15 N-Methylaminomethylen-, eine N,N-Dimethylaminomethylen-, eine

N-Ethylaminomethylen oder eine N,N-Diethylaminomethylengruppe der Formel (IIb) bedeutet.

20 Anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten nichtpigmentären- und pigmentären Dispersatoren, Tenside oder Harze können auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn- oder Al-Ionen oder durch quaternäre Ammoniumionen. Dies kann vor oder nach dem Finish geschehen.

25 Mit Füllstoffe bzw. Extender sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid. Dabei hat sich die Zugabe besonders vor der Mahlung des Rohpigments oder vor der Pulverisierung der getrockneten Pigmentzubereitung bewährt.

Bewährt hat sich auch der Zusatz von geringen Mengen an Zusatzstoffen aus der Gruppe Phthalimid, Phthalsäureanhydrid, hydriertes Holzharz und Glycerylmonooleat bei der Mahlung.

- 5 Nach dem Finish kann die Suspension noch einer mechanischen oder thermischen Behandlung unterzogen werden, beispielsweise eine Dispergierung mittels einer Perlmühle oder, bevorzugt nach Entfernen des Lösemittels mittels Wasserdampfdestillation, die Zugabe von weiteren Hilfsmitteln oder das erwähnte Verlacken von anionischen Gruppen bei erhöhter Temperatur.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen

- 15 Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

20

25

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die nach dem

30



erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen  
5 sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und  
10 Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

15 Des weiteren sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall,  
20 Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen  
25 mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge,  
30 verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

- 5 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen.

- 10 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

- 15 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 20 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-%  
25 Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-%  
30 Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

Weiterhin sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt das Herstellen einer Vielzahl von hochwertigen Pigmentzubereitungen auf Basis unterschiedlicher Phthalocyanine bzw. unterschiedlicher Kristallmodifikationen durch die gezielte Kombination der Rohstoffe, Verfahrensschritte und Verfahrensparameter. Besonders eignet es sich  
10 zum Herstellen von Pigmentzubereitungen mit Kupferphthalocyaninpigmenten der beta-Phase und von Pigmentzubereitungen auf Basis von Tri- und Tetrachlorkupferphthalocyaninen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen  
15 zeichnen sich aus durch ihre hervorragenden coloristischen und rheologischen Eigenschaften, insbesondere Flockungsstabilität, Dispergierbarkeit, Rheologie, Glanz, Transparenz und Farbstärke. Sie sind in vielen Anwendungsmedien leicht und bis zu hohen Feinheiten dispergierbar. Solche Pigmentdispersionen zeigen hervorragende rheologische Eigenschaften selbst bei hoher Pigmentierung der  
20 Lack- und Druckfarbenkonzentrate. Mit ihnen lassen sich Lackierungen und Drucke von hoher Farbstärke, hohem Glanz, hoher Transparenz und mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erzielen.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Kunststoffgebiet wurde  
25 aus der Vielzahl der bekannten Kunststoffe Weichpolyvinylchlorid (PVC) ausgewählt. Die Bestimmung der Ausblutechtheit erfolgte nach DIN 53775.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wasserfreien, lösemittelbasierenden Lacksystemen wurden aus der Vielzahl der  
30 bekannten Lacke ein Alkyd-Melaminharz-Lack auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes (AM), ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein

Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes ausgewählt.

- Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wässrigen Lacksystemen wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacksysteme ein wässriger
- 5 Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

- Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Druckfarbengebiet wurden aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Nitrocellulose-Alkohol-Tiefdrucksystem mit einer Pigmentkonzentration von 12 Gew.-% Pigment,
- 10 bezogen auf Mahlgut, beim Dispergieren zum Druckfarbenkonzentrat (NC-A), ein Nitrocellulose-Alkohol-Tiefdrucksystem mit einer hohen Pigmentkonzentration von 28 Gew.-% Pigment, bezogen auf Mahlgut, beim Dispergieren zum Druckfarbenkonzentrat (NC-A-HK), und ein Nitrocellulose-Ester-Tiefdrucksystem mit einer Pigmentkonzentration von 12 Gew.-% Pigment, bezogen auf Mahlgut,
- 15 beim Dispergieren zum Druckfarbenkonzentrat (NC-E) gewählt.

Die Bestimmung der coloristischen Eigenschaften erfolgte nach DIN 55986.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

20

- |    |                 |
|----|-----------------|
| 5  | dünnflüssig     |
| 4  | flüssig         |
| 3  | dickflüssig     |
| 2  | leicht gestockt |
| 25 | 1 gestockt      |

Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221.

- Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der
- 30 Firma Erichsen.

In den folgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozente und Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders angegeben.

## Beispiel 1

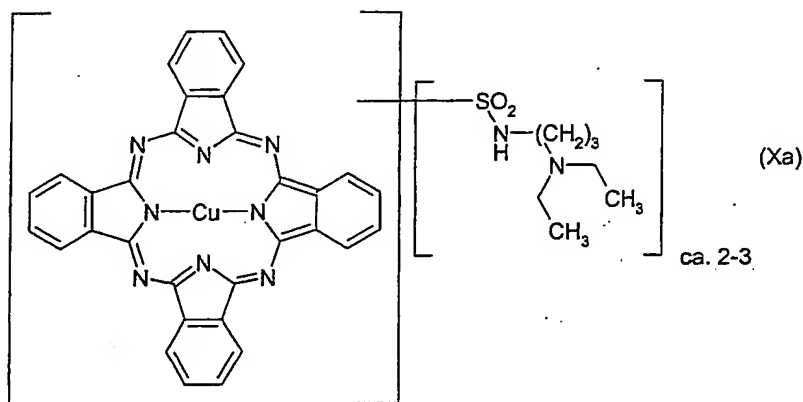
## A) Mahlung und saure Ausrührung

- 550 Teile Rohpigment P. Blue15, 550 Teile Natriumsulfat und 120 Teile Diethylenglykol werden in einer Schwingmühle 90 min mit Eisenstangen vermahlen. Das Mahlgut wird in 4000 Teilen 5 %iger wässriger Schwefelsäure für 2 h bei 90 °C gerührt. Die Suspension wird filtriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Es werden 740,6 Teile 60,4%igen Presskuchens des Präpigments erhalten.

10

## B) Finish

- 82,8 Teile Presskuchen 60,4 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A), werden in 350 Teilen tert.-Amylalkohol und 283,5 Teilen Wasser suspendiert. Zur Suspension werden 15 Teile Natriumhydroxid und 5 Teile
- 15 Kupferphthalocyaninsulfonamid der Formel (Xa) zugegeben.



- Die Suspension wird 3 Stunden bei 145°C gerührt, der Amylalkohol wird
- 20 abdestilliert und die Suspension filtriert, mit Wasser gewaschen und der Presskuchen bei 80°C getrocknet. Man erhält 50,5 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

C) Finish: Vergleichsbeispiel ohne Natronlauge

Der Versuch gemäß Beispiel 1B) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass kein Natriumhydroxid zugegeben wird. Man erhält 52,6 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

5

D) Prüfung

Die Pigmentzubereitung hergestellt gemäß Beispiel 1B) wird mit der Pigmentzubereitung hergestellt gemäß Beispiel 1C) verglichen.

Im NC-A-HK-Drucksystem ist die Pigmentzubereitung aus Beispiel 1B) merklich  
10 farbstärker und transparenter, der Farbton ist deutlich reiner und der Druck merklich glänzender.

Im PUR-Lacksystem ist die Pigmentzubereitung aus Beispiel 1B) wesentlich farbstärker, der Farbton ist merklich reiner, die Metalliclackierung ist wesentlich farbstärker und brillanter.

15 Im AM-Lacksystem ist die Pigmentzubereitung aus Beispiel 1B) deutlich farbstärker, der Farbton ist merklich reiner.

Beispiel 2

20 A) Finish

153,3 Teile Presskuchen 58,7 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A), werden in 558 Teilen iso-Butanol und 299,6 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 15,1 Teile Natriumhydroxid und 13,9 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad  
25 von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest zugegeben und auf 150°C erhitzt. Bei 150°C wird 5 Stunden gerührt, dann wird das iso-Butanol abdestilliert, die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 88 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

30 B) Vergleichsbeispiel: Finish ohne Phthalocyaninsulfonsäure

Der Versuch gemäß Beispiel 2A) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass keine Phthalocyaninsulfonsäure zugegeben wird. Man erhält 85 Teile Phthalocyaninpigment.

C) Vergleichsbeispiel Finish: Zugabe Phthalocyaninsulfonsäure erst nach Entfernen des organischen Lösemittels

Der Versuch gemäß Beispiel 2A) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass die Phthalocyaninsulfonsäure erst nach dem destillativen Entfernen des iso-Butanols zugegeben wird und dann die wässrige Suspension 2 Stunden bei Siedehitze gerührt wird. Man erhält 87 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

D) Vergleichsbeispiel Finish: Zugabe Phthalocyaninsulfonsäure und Natriumhydroxid erst nach Entfernen des organischen Lösemittels

Der Versuch gemäß Beispiel 2A) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass die Phthalocyaninsulfonsäure und das Natriumhydroxid erst nach dem destillativen Entfernen des iso-Butanols zugegeben werden und dann die wässrige Suspension 2 Stunden bei Siedehitze gerührt wird. Man erhält 86 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

E) Vergleichsbeispiel Finish: Zugabe Natriumhydroxid erst nach Entfernen des organischen Lösemittels

Der Versuch gemäß Beispiel 2A) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass das Natriumhydroxid erst nach dem destillativen Entfernen des iso-Butanols zugegeben wird und dann die wässrige Suspension 2 Stunden bei Siedehitze gerührt wird. Man erhält 84,5 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

F) Prüfung

In PVC liefert die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) farbstarke, grünstichig-blaue Färbungen mit hoher Reinheit und mit sehr guter Ausblutechtheit.

Im AM-Lacksystem liefert die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) farbstarke, transparente grünstichig-blaue Färbungen mit hoher Reinheit, die Glanzmessung ergibt den Wert 73.

Im NC-A-System liefert die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) farbstarke, transparente, grünstichig-blaue und glänzende Färbungen.

Die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) ist im Vergleich zu den Pigmentzubereitungen aus den Beispielen 2B), 2C), 2D) und 2E) in PVC

farbstärker und reiner, im AM-Lacksystem ist es meist farbstärker, und im NC-A-System farbstärker, transparenter und glänzender:

<b>Pig.-Zuber. Bsp 2A</b>	<b>in PVC</b>	<b>in PVC</b>	<b>in AM</b>
<b>ist verglichen mit</b>	<b>Farbstärke</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Farbstärke</b>
Bsp. 2B	deutlich farbstärker	merklich reiner	wesentlich farbstärker
Bsp. 2C	deutlich farbstärker	merklich reiner	wesentlich farbstärker
Bsp. 2D	etwas farbstärker	etwas reiner	deutlich farbstärker
Bsp. 2E	wesentlich farbstärker	wesentlich reiner	gleich farbstark

5

<b>Pig.-Zuber. Bsp 2A</b>	<b>in NC-A</b>	<b>in NC-A</b>	<b>in NC-A</b>
<b>ist verglichen mit</b>	<b>Farbstärke</b>	<b>Transparenz</b>	<b>Glanz</b>
Bsp. 2B	wesentlich farbstärker	bedeutend transparenter	bedeutend glänzender
Bsp. 2C	wesentlich farbstärker	bedeutend transparenter	bedeutend glänzender
Bsp. 2D	deutlich farbstärker	deutlich transparenter	wesentlich glänzender
Bsp. 2E	etwas farbstärker	merklich transparenter	deutlich glänzender

10 Im PE-und PUR-Lacksystem liefert die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) farbstarke, transparente grünstichig-blaue Färbungen mit hoher Reinheit, die Metallic-Lackierungen sind farbstark und brillant.

15 Im PE-Lacksystem ist die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) im Vergleich zu den Pigmentzubereitungen aus den Beispielen 2B), 2C), 2D) und 2E) farbstärker, meist transparenter, reiner und der Metallic ist farbstärker und brillanter; im PUR-Lacksystem ist die Pigmentzubereitung aus Beispiel 2A) im Vergleich zu den Pigmentzubereitungen aus den Beispielen 2B), 2C) und 2D) ebenfalls farbstärker, transparenter, reiner und der Metallic ist farbstärker und brillanter:



st. = farbstärker, tra. = transparenter, de. = deckender, rei. = reiner, brill. = brillanter

Pig.-Zuber. Bsp 2A	in PE	in PE	in PE	in PE
ist verglichen mit	Farbstärke	Transparenz	Reinheit	Metallic
Bsp. 2B	bedeutend st.	bedeutend tra.	bedeutend rei.	bedeutend st. & brill.
Bsp. 2C	wesentlich st.	wesentlich tra.	deutlich rei.	wesentlich st. & brill.
Bsp. 2D	deutlich st.	deutlich tra.	merklich rei.	deutlich st. & brill.
Bsp. 2E	merklich st.	etwas de.	etwas rei.	deutlich st. & brill.

Pig.-Zuber. Bsp 2A	in PUR	in PUR	in PUR	in PUR
ist verglichen mit	Farbstärke	Transparenz	Reinheit	Metallic
Bsp. 2B	wesentlich st.	deutlich tra.	wesentlich rei.	wesentlich st. & brill.
Bsp. 2C	wesentlich st.	deutlich tra.	wesentlich rei.	wesentlich st. & brill.
Bsp. 2D	deutlich st.	etwas tra.	merklich rei.	deutlich st. & brill.

5

#### G) Vergleichsbeispiel: Finish ohne Natriumhydroxid

Der Versuch gemäß Beispiel 2A) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass kein Natriumhydroxid zugegeben wird. Man erhält 90 Teile

#### 10 Phthalocyaninpigmentzubereitung.

Diese Pigmentzubereitung ist im Vergleich zu der Pigmentzubereitungen aus dem Beispiel 2A) im NC-A-System merklich farbschwächer, merklich deckender und deutlich matter.

#### 15 Im PE-Lacksystem ist sie deutlich deckender, deutlich farbschwächer, bedeutend trüber und die Metalllackierung ist wesentlich farbschwächer.

#### Beispiel 3

#### 20 A) Finish

165,6 Teile Presskuchen 60,4%ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A), werden in 620 Teilen tert.-Amylalkohol und 350,2 Teilen Wasser suspendiert. Es werden

- 4,2 Teile Natriumhydroxid und 15,4 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest zugegeben und auf 150°C erhitzt. Bei 150°C wird 2 Stunden gerührt, dann wird der Amylalkohol
- 5 abdestilliert, die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen. Man erhält 239 Teile Presskuchen 40,4 %ig der Phthalocyaninpigmentzubereitung.

#### B) Trocknung

- 59 Teile eines Presskuchens, hergestellt gemäß Beispiel 3A), werden bei 80°C
- 10 getrocknet. Man erhält 23,8 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 77 und die Viskosität beträgt 4,0 sec.

- Im PUR-Lacksystem sind die Lackierungen ebenfalls farbstark, transparent und
- 15 grünstichig-blau, die Überlackierechtheit ist sehr gut und die Rheologie wird mit 3 bewertet.

Im NC-A-HK-Drucksystem werden farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Drucke mit hohem Glanz erhalten, die Viskosität des Druckfarbenkonzentrats nach der Anreibung ist sehr niedrig.

20

#### C) Nachbehandlung

- 79,7 Teile eines Presskuchens, hergestellt gemäß Beispiel 3A), werden in 250 Teilen Wasser angeteigt und auf 80°C erwärmt. Es werden 7,7 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem
- 25 durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest zugegeben und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen gewaschen und getrocknet. Man erhält 32,6 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

- Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue
- 30 Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 55 und die Viskosität beträgt 3,3 sec.

Im NC-A-HK-Drucksystem werden farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Drucke mit hohem Glanz erhalten, die Viskosität des Druckfarbenkonzentrats nach der Anreibung ist sehr niedrig.

5 D) Nachbehandlung

100,3 Teile eines Presskuchens, hergestellt gemäß Beispiel 3A), werden in 300 Teilen Wasser angeteigt. Nach Zugabe von 1200 Teilen Glasperlen von Durchmesser 1 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle mit Scheibenrührwerk (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 10 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,2 m/s und einer Leistungsdichte von 0,45 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 38,3 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

15 Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 76 und die Viskosität beträgt 3,1 sec.  
Im NC-A-HK-Drucksystem werden farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Drucke mit hohem Glanz erhalten, die Viskosität des Druckfarbenkonzentrats nach  
20 der Anreibung ist sehr niedrig.

E)

Ein Presskuchen wird gemäß Beispiel 3A) hergestellt mit dem einzigen Unterschied, dass nicht 5 Gew.-%, sondern 15 Gew.-% bezogen Präpigment an  
25 Kupferphthalocyaninsulfonsäure eingesetzt werden. Die Trocknung erfolgt gemäß Beispiel 3B). Mit der Phthalocyaninpigmentzubereitung werden in verschiedenen Druckfarbensystemen Drucke hergestellt:

In den NC-A-HK-, NC-A- und NC-E-Drucksystemen werden farbstarke, transparente Drucke mit grünstichig-blauem und reinem Farbton und mit hohem  
30 Glanz erhalten. Die Viskosität im NC-A-HK-System des Druckfarbenkonzentrats nach der Anreibung ist sehr niedrig. Die Flokkulationsstabilität im NC-E-System ist sehr gut.

## Beispiel 4

- 165,6 Teile Presskuchen 60,4%ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A), werden in 300 Teilen Methylethylketon und 220 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 15 Teile Natriumhydroxid, 24,7 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer
- 5 Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest und 6 Teile eines disproportionierten Kolophoniumharzes mit einer Säurezahl von 150-160 zugegeben und auf 120°C erhitzt. Bei 120°C wird 5 Stunden gerührt, dann wird das Methylethylketon abdestilliert. Nach Abkühlen auf 80°C wird eine Lösung aus
- 10 15 Teilen Calciumchlorid in 100 Teilen Wasser zugegeben. Mit Salzsäure 31 %ig wird pH 10 gestellt und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 105,6 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

- Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue
- 15 Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 71 und die Viskosität beträgt 3,7 sec.

Im PUR-Lacksystem sind die Lackierungen ebenfalls farbstark, transparent und grünstichig-blau, die Überlackierbarkeit ist sehr gut.

## 20 Beispiel 5

- 165,6 Teile Presskuchen 60,4 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A), werden in 240 Teilen tert.-Amylalkohol und 207,4 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 7 Teile Natriumhydroxid, 24,7 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer
- 25 Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 2 Teile N,N,N',N',N'-Pentamethyl-N-talg-1,3-propandiammoniumdichlorid 50%ig und 3 Teile Cocosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid 50 %ig zugegeben und auf 170°C erhitzt. Bei 170°C wird 30 Minuten gerührt, dann wird der tert.-Amylalkohol abdestilliert. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und
- 30 bei 80°C getrocknet. Man erhält 99,2 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.
- Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 77 und die Viskosität beträgt 3,8 sec.

Im PUR-Lacksystem sind die Lackierungen ebenfalls farbstark, transparent und grünstichig-blau, die Überlackierbarkeit ist sehr gut.

#### Beispiel 6

##### 5 A) Mahlung und saure Ausrührung

30 Teile Rohpigment P.Blue 15, 90 Teile Natriumchlorid und 3,5 Teile Butylglykol werden in einer Schwingmühle 4 Stunden mit Stahlcylpebs 10 bis 15 mm vermahlen. Das Mahlgut wird in 440 Teilen 5 %iger wässriger Schwefelsäure für 2 h bei 90°C gerührt. Die Suspension wird filtriert und mit Wasser salzfrei  
10 gewaschen. Es werden 76 Teile 36,9 %igen Presskuchens des Präpigments erhalten.

##### B) Finish

76 Teile Presskuchen 36,9 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 6A) werden in 149  
15 Teilen iso-Butanol und 149 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 9,2 Teile wässriger Presskuchen 27,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,3 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 0,65 Teile Talgfettpropylendiamin und 0,28 Teile Cocosfettamin zugegeben. Mit ca. 1,8 Teilen Natronlauge 33 %ig wird pH 11,8  
20 eingestellt und dann auf 140°C erhitzt. Bei 140°C wird 5 Stunden gerührt, dann wird das iso-Butanol abdestilliert. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 29,2 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue  
25 Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 64, die Viskosität beträgt 3,7 sec und die Überlackierbarkeit ist sehr gut.

#### Beispiel 7

##### A) Mahlung und saure Ausrührung

30 30 Teile Rohpigment P.Blue 15, 10 Teile Aluminiumsulfathydrat und 1 Teil Butylglykol werden in einer Schwingmühle 4 Stunden mit Stahlcylpebs 10 bis 15 mm vermahlen. Das Mahlgut wird in 160 Teilen 5 %iger wässriger Schwefelsäure für 2 h bei 90°C gerührt. Die Suspension wird filtriert und mit

Wasser salzfrei gewaschen. Es werden 50,6 Teile 56,7 %igen Presskuchens des Präpigments erhalten.

#### B) Finish

- 5 47,3 Teile Presskuchen 56,7 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 7A) werden in 375 Teilen tert.-Amylalkohol und 137,1 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 3,2 Teile Natriumhydroxid, 7,1 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 0,62 Teile N,N-Bis-
- 10 amino-propyltalgfettamin, 0,62 Teile stabilisiertes Abietylamin und 0,45 Teile eines disproportionierten Kolophoniumharzes mit einer Säurezahl von 150-160 zugegeben. Dann wird auf 145°C erhitzt. Bei 145°C wird 2 Stunden gerührt, dann wird der tert.-Amylalkohol abdestilliert. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 27,5 Teile
- 15 Phthalocyaninpigmentzubereitung.
- Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen und die Überlackierbarkeit ist sehr gut.

#### Beispiel 8

- 20 164,9 Teile Presskuchen 60,6 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A) werden in 240 Teilen Methylethylketon und 208,1 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 7 Teile Natriumhydroxid, 37 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 2 Teile N,N',N'-
- 25 Polyoxyethylen(12)-N-talg-1,3-diaminopropan und 2 Teile Oleylamin, das mit einem 8-fachen Überschuss Ethylenoxid umgesetzt wurde, zugegeben. Dann wird auf 110°C erhitzt. Bei 110°C wird 9 Stunden gerührt. Das Methylethylketon wird abdestilliert, die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 104,4 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.
- 30 Im PUR-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, der Metallic ist farbstark und brillant und die Überlackierbarkeit ist sehr gut.

## Beispiel 9

164,9 Teile Presskuchen 60,6 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A) werden in 130 Teilen tert.-Amylalkohol und 305,6 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 19,5 Teile Natriumhydroxid, 27,4 Teile wässriger Presskuchen 27,4 %ig einer  
5 Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,3 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 3,2 Teile Kokos-di(2-hydroxyethyl)methylammoniumchlorid 77 %ig und 2 Teile hydriertes Polyoxyethylen(15)talgmethylammoniumchlorid zugegeben. Dann wird auf 125°C erhitzt. Bei 125°C wird 6 Stunden gerührt. Der tert.-Amylalkohol wird abdestilliert,  
10 die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 106,3 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.  
Im PUR-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, der Metallic ist farbstark und brillant und die Überlackierechtheit sehr gut.

15

## Beispiel 10

164,9 Teile Presskuchen 60,6 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1A) werden in 240 Teilen iso-Butanol und 208,1 Teilen Wasser suspendiert. Es werden 7 Teile Natriumhydroxid, 30,8 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer  
20 Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 7 Teile Hexadecyltrimethylammoniumchlorid 30 %ig und 4 Teile mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure modifiziertes Kolophonharz mit einer Säurezahl von ca. 260 zugegeben. Dann wird auf 135°C erhitzt. Bei 135°C wird 3 Stunden gerührt. Das  
25 iso-Butanol wird abdestilliert, die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 105 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.  
Im AM-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den  
30 Wert 82, die Viskosität beträgt 3,5 sec und die Überlackierechtheit ist sehr gut.  
Im PUR-Lacksystem erhält man farbstarke, transparente und grünstichig-blaue Lackierungen, der Metallic ist farbstark und brillant und die Überlackierechtheit sehr gut.

## Beispiel 11

## A) Feinverteilung durch Acid Pasting

200 Teile Tri-/Tetrachlorphthalocyanin Rohblau werden in 2000 Teilen

- 5 Schwefelsäure 95-98 %ig gelöst. Die Lösung wird auf eine Mischung aus 5000 Teilen Eis und 5000 Teilen Wasser gegossen. Nach Heizen auf 80°C wird 30 Minuten bei 80°C gerührt, dann wird die Suspension filtriert und der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen. Man erhält 945 Teile Presskuchen 20,3 %ig.

10

## B) Finish

246 Teile Presskuchen 20,3 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 2A), werden in 330 Teilen tert.-Amylalkohol und 120,8 Teilen Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 13,2 Teilen Natriumhydroxid, 5 Teilen Hexadecyltrimethylammoniumchlorid  
15 30 %ig und 15,4 Teile wässriger Presskuchen 32,4 %ig einer Kupferphthalocyaninsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest wird die Suspension auf 130°C erhitzt und 3 Stunden bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Amylalkohol abdestilliert, die Suspension wird filtriert, der Presskuchen gewaschen  
20 und bei 80°C getrocknet. Man erhält 50,8 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung. Im HS-, PUR- und PE-Lacksystem werden farbstarke, transparente, grünstichig-blaue und glänzende Lackierungen mit reinem Farbton erhalten, die Metalliclackierungen sind farbstark und brillant. Der im PE-Lacksystem an gegossenen Folien gemessene Glanzwert beträgt 10.

25

## C) Finish: Vergleichsbeispiel ohne Natriumhydroxid

Der Versuch gemäß Beispiel 11B) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass kein Natriumhydroxid zugegeben wird. Man erhält 50 Teile Phthalocyaninpigmentzubereitung.

- 30 Im PE-Lacksystem sind die Lackierungen verglichen mit Beispiel 11B) deutlich deckender, deutlich farbschwächer und deutlich trüber, der an gegossenen Folien gemessene Glanzwert beträgt lediglich 2, und die Metalliclackierung ist wesentlich farbschwächer mit fahlem Farbton.



D) Finish: Vergleichsbeispiel ohne Natriumhydroxid und ohne Kupferphthalocyaninsulfonsäuresalz

Der Versuch gemäß Beispiel 11B) wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass kein Natriumhydroxid, keine Phthalocyaninsulfonsäure und keine Ammoniumchloridverbindung zugegeben wird. Man erhält 37 Teile Phthalocyaninpigment.

Im PE-Lacksystem sind die Lackierungen verglichen mit Beispiel 11B) merklich deckender, merklich farbschwächer und merklich trüber, der an gegossenen Folien gemessene Glanzwert beträgt lediglich 4, und die Metalliclackierung ist wesentlich farbschwächer mit fahlem Farbton.

## Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phthalocyanin-Rohpigment durch ein Verfahren  
5 aus der Gruppe Trockenmahlung, Nassmahlung, Salzknetung, Acid Pasting und Acid Swelling unter Bildung eines Präpigments feinverteilt wird und dann das Präpigment einer Finishbehandlung, in einer Mischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel bei alkalischem pH, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart mindestens eines Pigmentdispergators aus der Gruppe der  
10 Phthalocyaninsulfonsäuren, Phthalocyanincarbonsäuren, Phthalocyaninsulfonsäuresalze, Phthalocyanincarbonsäuresalze und Phthalocyaninsulfonamide unterzogen wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
15 Phthalocyanin halogenfrei oder mit bis zu 16 Halogenatomen substituiert ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin ein Kupferphthalocyanin ist.
- 20 4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel der Finishbehandlung ein Lösemittel aus der Gruppe der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, Glykole, Polyglykole, Ether, Glykolether, Ketone, aliphatischen Säureamide, Harnstoffderivate, cyclischen Carbonsäureamide, Nitrile, aliphatischen oder aromatischen Amine, chlorierten  
25 aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, substituierten Aromaten, aromatischen Heterocyclen, Sulfone und Sulfoxide, sowie Mischungen davon ist.
- 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass der Finish bei einem pH-Wert von größer oder gleich 9 durchgeführt wird.

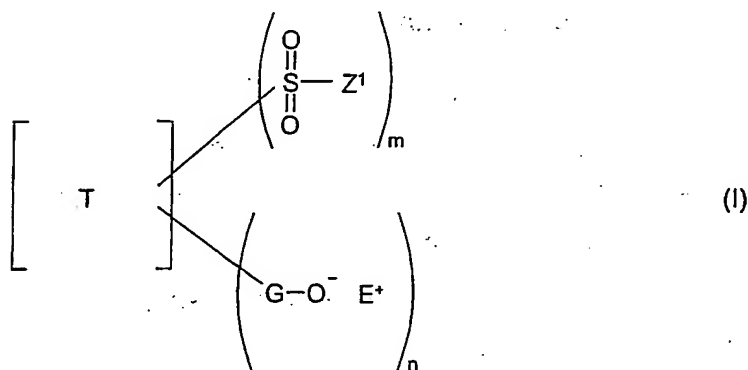
6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Gewichtsverhältnis Wasser zu organischem Lösemittel 5 : 95 bis 95 : 5 beträgt.

5 7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass pro Gewichtsteil Pigment 0,5 bis 40 Gewichtsteile der Mischung aus Wasser und organischem Lösemittel eingesetzt werden.

8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish bei einer Temperatur von 50 bis 250°C durchgeführt wird.

9) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Pigmentdispertor eine Verbindung der Formel (I) ist,

15



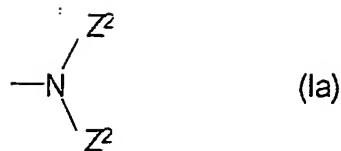
worin

20 T einen Phthalocyaninrest darstellt, der entweder metallfrei ist oder ein Metallatom aus der Gruppe Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Al, Ti oder Sn enthält, insbesondere Cu, und der mit 1 bis 4 Chloratomen substituiert oder vorzugsweise chlorfrei ist;

m und n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 4 darstellen mit der Maßgabe, dass die Summe von m und n eine Zahl von 1 bis 4 beträgt;

25

und worin der Rest  $\text{Z}^1$  einen Rest der Formel (Ia) darstellt,



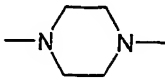
worin die beiden Reste  $\text{Z}^2$  gleich oder verschieden sind und  
ein Rest der Formel (Ib) bedeuten,



worin

h eine Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20, besonders bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

X einen  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkylrest, oder eine  
10 Kombination dieser Reste ist, wobei diese Reste durch 1 bis 4  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylreste, Hydroxyreste,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyreste, ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Hydroxyalkylreste und/oder durch 1 bis 2 weitere  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkylreste substituiert sein können, oder worin X, wenn  $h > 1$  ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

15 Y eine -O-,  oder eine -NR<sup>2</sup>-Gruppe, oder worin Y, wenn  $h > 1$  ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte, verzweigte oder  
20 unverzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenylgruppe darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, Amino,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Acyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy sein und vorzugsweise 1 bis 4 an der Zahl sein können, oder  
25

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem N-Atom der NR<sup>2</sup>-Gruppe einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carbonylgruppen im Ring enthält, gegebenenfalls

- durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert ist, und der gegebenenfalls 1 oder 2 benzoannellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt;
- 5 oder
- Z<sup>2</sup> Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen-phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, oder verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl ist, wobei der Phenylring, die (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen-phenyl-Gruppe, die C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkylgruppe, die C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppe und die C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppe
- 10 durch ein oder mehrere, z.B. 1, 2, 3 oder 4, Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, NH<sub>2</sub>, OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit 1, 2 oder 3 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxyresten substituiertes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Carbamoyl, Carboxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben genannte Bedeutung haben, und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, substituiert sein können, oder die Alkylgruppe
- 15 und die Alkenylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert sein können;
- G eine bivalente Gruppe -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>6</sup>)-R<sup>5</sup>-CO-, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>6</sup>)-R<sup>5</sup>-SO<sub>2</sub>-, -CON(R<sup>6</sup>)-R<sup>5</sup>-CO- oder -CON(R<sup>6</sup>)-R<sup>5</sup>-SO<sub>2</sub>- bedeutet, und R<sup>5</sup> einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, oder einen C<sub>5</sub>-
- 20 C<sub>7</sub>-Cycloalkylenrest, oder einen bivalenten aromatischen Rest mit 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 aromatischen Ringen, wobei die Ringe kondensiert vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein können, wie beispielsweise ein Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthyl-Rest, oder einen heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, der 1, 2, 3 oder 4
- 25 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S enthält, oder eine Kombination davon bedeutet; wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoff-, Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, S-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, NHCONH<sub>2</sub>, NHC(NH)NH<sub>2</sub>, NHCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, COOR<sup>20</sup>, CONR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>20</sup> oder SO<sub>2</sub>-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup> substituiert sein
- 30 können, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, und R<sup>6</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup>-H, R<sup>5</sup>-COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup> oder R<sup>5</sup>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup> bedeutet; und

- $E^+$   $H^+$ ; das Äquivalent  $M^{s+}/s$  eines Metallkations  $M^{s+}$ , vorzugsweise aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei  $s$  eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist;
- 5 ein Phosphoniumion; oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumion bedeutet.
- 10 10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Pigmentdispersator in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Phthalocyanin-Rohpigment, eingesetzt wird.
- 15 11) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Hilfsmittel aus der Gruppe der Tenside, nichtpigmentären und pigmentären Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon, eingesetzt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/13362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09B67/12 C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 313 766 A (BARRACLOUGH RONALD ET AL) 2 February 1982 (1982-02-02) column 1, line 46 - column 4, line 18; examples	1-11
Y	& EP 0 020 306 A 10 December 1980 (1980-12-10) cited in the application	1-11
Y	US 5 296 034 A (DIETZ ERWIN ET AL) 22 March 1994 (1994-03-22) abstract; examples	1-11
A	EP 0 574 790 A (HOECHST AG) 22 December 1993 (1993-12-22) cited in the application the whole document	1-11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2004

Date of mailing of the international search report

27/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/13362

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 20 464 A (CIBA GEIGY AG) 24 November 1977 (1977-11-24) cited in the application the whole document	1-11
A	WO 01/66650 A (SUN CHEMICAL CORP) 13 September 2001 (2001-09-13) page 4, line 1 - page 6, line 5	1-11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13362

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4313766	A	02-02-1982	CA 1134105 A1	26-10-1982
			DE 3061493 D1	03-02-1983
			DK 234280 A	02-12-1980
			EP 0020306 A2	10-12-1980
			JP 55161864 A	16-12-1980
EP 0020306	A	10-12-1980	CA 1134105 A1	26-10-1982
			DE 3061493 D1	03-02-1983
			DK 234280 A	02-12-1980
			EP 0020306 A2	10-12-1980
			JP 55161864 A	16-12-1980
US 5296034	A	22-03-1994	US 4313766 A	02-02-1982
			DE 59308597 D1	02-07-1998
			DK 574792 T3	22-03-1999
			EP 0574792 A1	22-12-1993
			JP 6073300 A	15-03-1994
EP 0574790	A	22-12-1993	KR 255973 B1	01-05-2000
			DE 59308525 D1	18-06-1998
			DK 574790 T3	18-01-1999
			EP 0574790 A1	22-12-1993
			JP 6080898 A	22-03-1994
DE 2720464	A	24-11-1977	KR 255974 B1	01-05-2000
			US 5296033 A	22-03-1994
			GB 1541599 A	07-03-1979
			CA 1080907 A1	08-07-1980
			CA 1089450 A1	11-11-1980
WO 0166650	A	13-09-2001	CH 627489 A5	15-01-1982
			CH 623348 A5	29-05-1981
			DE 2640063 A1	17-03-1977
			DE 2720464 A1	24-11-1977
			DK 198977 A ,B,	08-11-1977
			DK 403976 A	10-03-1977
			FR 2355885 A1	20-01-1978
			FR 2350378 A1	02-12-1977
			IT 1125746 B	14-05-1986
			JP 1373484 C	07-04-1987
			JP 52139138 A	19-11-1977
			JP 61040710 B	10-09-1986
			JP 52033922 A	15-03-1977
			JP 60059264 B	24-12-1985
			US 6379450 B1	30-04-2002
			CA 2401338 A1	13-09-2001
			EP 1263888 A2	11-12-2002
			WO 0166650 A2	13-09-2001



# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13362

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09B67/12 C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 313 766 A (BARRACLOUGH RONALD ET AL) 2. Februar 1982 (1982-02-02) Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 18; Beispiele	1-11
Y	& EP 0 020 306 A 10. Dezember 1980 (1980-12-10) in der Anmeldung erwähnt	1-11
Y	US 5 296 034 A (DIETZ ERWIN ET AL) 22. März 1994 (1994-03-22) Zusammenfassung; Beispiele	1-11
A	EP 0 574 790 A (HOECHST AG) 22. Dezember 1993 (1993-12-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/13362

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 20 464 A (CIBA GEIGY AG) 24. November 1977 (1977-11-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
A	WO 01/66650 A (SUN CHEMICAL CORP) 13. September 2001 (2001-09-13) Seite 4, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 5 -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 03/13362

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4313766 A	02-02-1982	CA 1134105 A1	26-10-1982
		DE 3061493 D1	03-02-1983
		DK 234280 A	02-12-1980
		EP 0020306 A2	10-12-1980
		JP 55161864 A	16-12-1980
EP 0020306 A	10-12-1980	CA 1134105 A1	26-10-1982
		DE 3061493 D1	03-02-1983
		DK 234280 A	02-12-1980
		EP 0020306 A2	10-12-1980
		JP 55161864 A	16-12-1980
		US 4313766 A	02-02-1982
US 5296034 A	22-03-1994	DE 59308597 D1	02-07-1998
		DK 574792 T3	22-03-1999
		EP 0574792 A1	22-12-1993
		JP 6073300 A	15-03-1994
		KR 255973 B1	01-05-2000
EP 0574790 A	22-12-1993	DE 59308525 D1	18-06-1998
		DK 574790 T3	18-01-1999
		EP 0574790 A1	22-12-1993
		JP 6080898 A	22-03-1994
		KR 255974 B1	01-05-2000
		US 5296033 A	22-03-1994
DE 2720464 A	24-11-1977	GB 1541599 A	07-03-1979
		CA 1080907 A1	08-07-1980
		CA 1089450 A1	11-11-1980
		CH 627489 A5	15-01-1982
		CH 623348 A5	29-05-1981
		DE 2640063 A1	17-03-1977
		DE 2720464 A1	24-11-1977
		DK 198977 A ,B,	08-11-1977
		DK 403976 A	10-03-1977
		FR 2355885 A1	20-01-1978
		FR 2350378 A1	02-12-1977
		IT 1125746 B	14-05-1986
		JP 1373484 C	07-04-1987
		JP 52139138 A	19-11-1977
		JP 61040710 B	10-09-1986
		JP 52033922 A	15-03-1977
		JP 60059264 B	24-12-1985
WO 0166650 A	13-09-2001	US 6379450 B1	30-04-2002
		CA 2401338 A1	13-09-2001
		EP 1263888 A2	11-12-2002
		WO 0166650 A2	13-09-2001

